

**М.М. ТКАЧУК****МЕТОД ПРУЖНОЇ ГОМОГЕНІЗАЦІЇ БІМОДАЛЬНИХ МЕРЕЖ**

Досліджуються властивості м'яких матеріалів із неоднорідним складом мережі. Ці матеріали відрізняються в першу чергу своїм особливим складом. Бімодальні мережі утворюються двома видами хімічно ідентичних, наприклад, полідиметилсилоксанових полімерних ланцюгів. Однак молекулярна вага кожного з компонентів є відмінною. Довгі та короткі ланцюги змішуються, після чого вони випадковим чином поєднуються на кінцях за допомогою спільного вулканізуючого реагенту. На відміну від перехресної шивки такий спосіб зберігає початковий чіткий поділ у довжині ланцюжків та відповідно дає змогу його контролювати. Для визначення макромеханічних властивостей цих матеріалів побудовано удосконалену мікромеханічну модель. Із цією метою для бімодальних матеріалів введено до розгляду два окремих статистичних простори. Кожен із них містить мікросферу одиничних векторів початкових орієнтацій у відповідній фракції. Осереднення на суцільній мережі здійснено із урахуванням питомих часток кожної фракції. Побудоване співвідношення, яке встановлює кінематичний зв'язок між макроскопічними деформаціями та мікродеоформаціями, які для обох фракцій у мережі розглядаються окремо. Відгук мережі до зовнішньої макроскопічної деформації зводиться до рівноваги пов'язаних з нею внутрішніх мікродеоформацій та визначається із розв'язку наступної задачі мінімізації з обмеженнями. Використання розробленої моделі продемонстровано на прикладі декількох реальних зразків. Установлено якісну та кількісну відповідність із даними експериментальних досліджень.

**Ключові слова:** мікромакромеханічна модель, мережева структура, пружна гомогенізація, бімодальна мережа, м'який матеріал, гідрогель, гумоподібний еластомер

**Н.Н. ТКАЧУК****МЕТОД УПРУГОЇ ГОМОГЕНІЗАЦІЇ БІМОДАЛЬНИХ СЕТЕЙ**

Исследуются свойства мягких материалов с неоднородным составом сети. Эти материалы отличаются в первую очередь своим особым составом. Бимодальные сети образуются двумя видами химически идентичных, например, полидиметилсилоксановых полимерных цепей. Однако молекулярный вес каждого из компонентов является отличным. Длинные и короткие цепи смешиваются, после чего они случайным образом соединяются на концах с помощью общего вулканизующего реагента. В отличие от перекрестной шивки таким образом сохраняется первоначальное четкое разделение по длине цепочек и соответственно представляется возможность его контролировать. Для определения макромеханических свойств этих материалов построена усовершенствованная микромеханическая модель. С этой целью для бимодальных материалов вводятся два отдельных статистических пространства. Каждое из них содержит микросферу единичных векторов начальных ориентаций цепочек в соответствующей фракции. Осреднение на сплошной сети осуществлено с учетом удельных долей каждой фракции. Построено соотношение, устанавливающее кинематическую связь между макро- и микродеформациями каждой отдельной фракции. Отклик сети на внешнюю макроскопическую деформацию сводится к равновесию соответствующих ей внутренних микродеформаций и определяется решением задачи минимизации с ограничениями. Использование разработанной модели продемонстрировано на примере нескольких ранее исследованных образцов бимодальных эластомеров. Результаты демонстрируют хорошее качественное и количественное соответствие с данными экспериментальных исследований.

**Ключевые слова:** микромакромеханическая модель, сетевая микроструктура, упругая гомогенизация, бимодальная сеть, мягкий материал, гидрогель, резиноподобный эластомер

**М. ТКАЧУК****A METHOD FOR ELASTIC HOMOGENIZATION OF BIMODAL NETWORKS**

The properties of soft materials with heterogeneous network composition are studied. These materials are distinguished by their particular composition. Bimodal networks are formed by two types of chemically identical polymer chains, for example, polydimethylsiloxane. However, they differ in molecular weight of each of the components. Long and short chains are mixed, after which they are randomly connected at the ends with the help of a common vulcanizing agent. In contrast to cross-linking, the original clear dispersion of the chain lengths is thus preserved and, accordingly, it is possible to control it. To determine the macromechanical properties of these materials, an improved micromechanical model was developed. Two separate statistical spaces are introduced for bimodal materials. Each of them contains the microsphere of unit vectors of initial chain orientations in the corresponding fraction. The averaging on a solid network is performed taking into account the specific shares of each fraction. A relationship that establishes the kinematic relationship between macro- and microdeformations of each individual fraction is derived. The response of the network to an external macroscopic deformation is determined by the equilibrium of internal microstretches and is found by solving a minimization problem with constraints. The performance of the developed model is demonstrated by the example of several previously examined bimodal elastomers. The results display good qualitative and quantitative agreement with experimental data.

**Keywords:** micro-micromechanical model, network microstructure, elastic homogenization, bimodal network, soft material, hydrogel, rubber-like elastomer

**Вступ.** Коли мова йде про сучасні матеріали з високими механічними властивостями, то набуває значення радше сукупність властивостей, ніж один єдиний фізичний параметр. Для інженерного застосування, як правило, потрібна комбінація часто суперечливих характеристик в одному матеріалі. Цієї мети може бути досягнуто шляхом упровадження композиційної структури матеріалу. Вочевидь, такий підхід буде виправданим лише за умов, якщо отримані властивості композиційного матеріалу є «кращими», аніж у його окремих складових. Для м'яких матеріалів вступають у протиріччя між собою дві характеристики: жорсткість і пластичність. З одного боку, тверді полімери є крихкими і легко ламаються. З іншого боку, більш еластичні матеріали мають

надзвичайно малий пружний модуль та не здатні витримувати дійсно високі навантаження. Останнім часом було докладено значних зусиль, щоб поєднати їхні позитивні риси та отримати матеріал, який одночасно здатний розтягуватися, однак є достатньо жорстким та стійким до руйнування. Пропонується розглянути три різних типи таких матеріалів, які було синтезовано та експериментально досліджено. Вони представлені еластомерами з бімодальним розподілом довжини полімерних ланцюжків [1], подвійними гелевими мережами, які утворені перехресними ковалентними зв'язками [2], та надзвичайно тягучими та міцними гідрогелями з ковалентними та іонними зв'язками [3]. Для цих матеріалів відсутні мік-

© М. М. Ткачук, 2019

ромакромеханічні моделі для визначення їх властивостей. Це спонукає до побудови таких моделей.

**М'які матеріали з неоднорідним складом мережі: склад, властивості, моделі та методи аналізу властивостей.** Узагальнені дані про матеріали із неоднорідним складом мережі наведені в табл. 1.

У роботі [1] було використано багатофункціональний реагент тризоціанат, який здатен утворювати з'єднання кінцевих гідроксильних груп полідиметилсилоксан (ПДМС), для створення модельних

мереж з відомою полідисперсністю. Мета цього дослідження полягала у визначенні механізмів розриву еластомерів, зокрема перевірці теорії «слабкої ланки». Неочікуваним відкриттям, здійсненим його авторами, було чудове поліпшення міцності та своєрідна форма пружного відгуку отриманих еластомерних мереж. Остаточні властивості синтезованого таким чином матеріалу визначаються співвідношенням часток окремих складових та молярною вагою коротких та довгих ланцюжків.

Таблиця 1 – Інформація про різновиди композиційних полімерних матеріалів та їхні властивості

Тип	Складові		Модуль Юнга, МПа	Межа міцності, МПа	Подовження при розриві, %	Енергія руйнування, Дж/м <sup>2</sup>
	1	2				
Бімодальні мережі [1]	ПДМС*		0.2-0.8	1.5-12	10-150	10 <sup>2</sup>
Подвійні гелеві мережі [2]	поліАМПС**	ПАА***	0.3	20 (стис.)	80 (стис.)	10 <sup>3</sup>
Гібридні гідрогелі [3]	Іонично зшитий альгінат	Ковалентно зшитий ПАА	0.029	0.16	2200	10 <sup>4</sup>

Примітка: \*ПДМС – полідиметилсилоксан, \*\*поліАМПС – полі(2-акріламід-2-метил-1-пропансульфонова) кислота,

\*\*\*ПАА – поліакриламід

Подвійні мережеві гідрогелі, розроблені Гонгом та його колегами [2], належать до іншого класу матеріалів, які тут розглядаються. Вони містять до 90% води та складаються з двох загалом незалежних мереж. Перша утворюється за рахунок агрегації поліелектроліту (такого як поліАМПС) у стан гелю, тоді як інша утворюється гнучкими нейтральними полімерними ланцюгами, наприклад, ПАА, які необов'язково зазнають хімічної зшивки. Ця розробка була покликана конкретно практичною потребою збільшення механічної міцності гідрогелів для майбутніх інженерних застосувань. Експериментальні дослідження показали, що з точки зору оптимальної будови перша мережа має бути щільно з'єднаною, тоді як друга має залишатися вільною.

Нещодавно групою дослідників [3] було запропоновано принципово новий тип надзвичайно еластичних і міцних гідрогелів. Вони запропонували змішувати два типи полімерів із різними механізмами зшивки у єдиній мережі. Ковалентні перехресні зв'язки поєднують поліакриламідні ланцюжки один з одним і одночасно з ланцюгами альгінату, тоді як останні додатково пов'язуються іонно. Як і попередній із наведених типів гідрогелів, у цьому випадку також є характерним високий (до 86 %) вміст води.

#### Механічні властивості та механізми зміцнення.

Як видно із даних табл. 1, розглянуті м'які матеріали демонструють підвищені механічні властивості. Якщо порівнювати ці характеристики з характеристиками окремих компонентів, то можна зауважити, що їх комбінація призвела до різкого поліпшення здатності розтягуватися та міцності (на декілька порядків). Це явище пояснюється механізмами зміцнення, пов'язаними з конкретними особливостями структури матеріалів, які реалізуються насамперед на мікроскопічному рівні. Відгук матеріалу створюється силами, утвореними окремими полімерними молекулами, та їхню взаємодію

є в межах нерегулярної тривимірної мережі. Розглянуті три матеріали демонструють суттєву різницю у всіх цих аспектах: природі макромолекул (жорсткі або гнучкі, нейтральні або гідрофільні полімери), різновидах внутрішньомолекулярної взаємодії (ковалентні або іонні зв'язки, зплутування) та структурі мережі (суцільна або подвійна, однорідна або кластеризована).

Особливістю бімодальних мереж, досліджених Марком та колегами [1, 4], є високий вміст коротких ланцюгів у молярному співвідношенні до довгих ланцюгів. Типовий розподіл довжин ланцюжків був мотивований спостереженням, раніше здійсненими для мереж із помірним (10-20 %) вмістом коротких ланцюгів, що їхнє додавання не призводить до значного зниження механічних властивостей матеріалу. Автори прийшли до висновку, що теорія слабкої ланки є недійсною. Якщо би всі ланцюги слідували однаковій афінній деформації, найкоротші з них розривалися б уже при зовсім незначному подовженні матеріалу, адже вони мають найменшу межу розтягуваності. Це б відповідно викликало пошкодження матеріалу, чого насправді не спостерігається. Отже, цей випадок є наочним підтвердженням висновків цієї роботи щодо неафінності деформацій у мережі. Подовження знає перерозподілу енергетично вигідним шляхом, за якого використовується здатність довгих ланцюгів до значного розтягнення. При цьому короткі ланцюги уникають розриву всупереч тому, що прогнозували ранні теорії міцності таких матеріалів. Одночасно з тим, завдяки своїй великій кількості в одиниці об'єму, вони створюють значний внесок у пружний відгук матеріалу. За рахунок цього досягається істотний виграв у механічних властивостях матеріалу.

У першу чергу молекулярні мережі такої будови демонструють істотне посилення пружного відгуку зі збільшенням розтягування. Оскільки полідиметилсилоксан не кристалізується за звичайних температур, близь-

ких до 25°C, явище деформаційно індукованої кристалізації може бути виключеним. Отже єдиним чинником, який пояснює зміцнення мережі та зростання пружного модуля, є негаусова поведінка полімерних ланцюжків, близьких до межі розтягнення. Кінцеві властивості біомодальної мережі залежать від молярної частки коротких ланцюжків. Із її збільшенням матеріал набуває жорсткості та утворює вищі напруження у відповідь до розтягнення. Однак, разом із тим, руйнація відбувається значно раніше, адже короткі ланцюжки досягають своєї межі розтягнення вже за доволі невеликої загальної деформації матеріалу. Навпаки, за більшого вмісту саме довгих ланцюжків відгук матеріалу є набагато м'якшим, а сам він демонструє дивовижну здатність розтягуватись. Із точки зору такої важливої характеристики як кількість пружної енергії, яку запасав матеріал до того, як зазнає руйнації, існує певний оптимум композиції цих двох складових. Випробування зразків на розрив, з іншого боку, свідчать про те, за більшого вмісту коротких ланцюжків енергія руйнування є вищою. Це пояснюється тим, що утворення тріщини вимагає розриву більшої кількості ланцюжків та зв'язків на одиницю площі її поверхні.

*Подвійні гелеві мережі*, синтезовані Гонгом та групою його співробітників [2], також складаються з «жорстких» і «м'яких» компонент. Як жорсткі елементи виступає щільно зшитий поліелектроліт поліАМПС, який утворює суцільну матрицю, яка розповсюджується всім об'ємом гелю та складає його основу. М'яку частину матеріалу складає поліакриламід, який є слабо зшитим або присутній у лінійному стані. Те, яким чином ПАА виявляється включеним у структуру композитного гелю, залежить від молекулярної ваги цього полімеру. Цукешіба та інші [5] стверджують, що за достатньої довжини макромолекул поліакриламід у гелі утворюються неоднорідні включення. ПАА не просто змішується зі щільно зшитою матрицею, а й заповнює порожнечі у базовій мережі. У цих включеннях поліакриламід існує у вигляді в'язкої сплутаної мережі за умов, якщо розміри прогалін перевищують радіус гнучких ланцюжків. Вважається, що ці м'які кластери виконують роль уповільнювачів розповсюдження тріщин, зменшуючи концентрацію напружень у пружній матриці та дисипуючи енергію. Така синергія призводить до того, що композитний гель має властивості, що істотно перевищують властивості кожного із його компонентів.

Ефект від комбінованої структури є навіть більш значущим для *гібридних гідрогелів*, які були розроблені у співпраці між вченими з США та Південної Кореї [3]. У них поєднані альгінат та поліакриламід. Алегінатні ланцюги утворюють іонні перехресні зв'язки у присутності катіонів  $\text{Ca}^{2+}$  у розчиннику. Одночасно із цим поліакриламід піддається ковалентній зшивці. Також між амініними групами на поліакриламіді та карбоксильними групами на ланцюгах альгінату забезпечується утворення додаткових ковалентних перехресних зв'язків, завдяки чому обидві компоненти виявляються включеними у спільну поєднану мережу. Отриманий гібридний гель має модуль пружності 29 кПа, близький до суперпозиції модулів його компонентів (17 кПа для альгінату та 8 кПа для акриламідних гелів відповідних концентрацій). Одночасно із цим новий матеріал відрізняється від своїх

складових неймовірно поліпшеними значеннями напруження та подовження при розриві. Гібридний гель може бути розтягнутий у 23 рази від початкової довжини та витримувати напруження у 156 кПа, тоді як ці числа дорівнюють 3,7 кПа та 1,2 рази для альгінатного гелю і 11 кПа та 6,6 разів для поліакриламідного гелю.

Така поведінка може бути пов'язана з істотною дисипацією енергії, яка забезпечується іонними зв'язками. Це підтверджується яскраво вираженим гістерезисом при простому навантаженні та розвантаженні. Зі збільшенням деформації іонні зв'язки розриваються, чим досягається ефект застібки-блискавки вздовж ланцюгів альгінату. Незважаючи на такі пошкодження мікробудови, матеріал не зазнає істотної залишкової деформації та зберігає здатність відновлювати початкову форму. Цим він завдячує тому, що поліакриламідна мережа залишається неушкодженою. Для того, щоб утворилася тріщина та матеріал зазнав необерненої руйнації, необхідно, щоби були розірвані ковалентно зшиті ланцюжки. Це відбувається вже за дуже істотного подовження матеріалу, якому передувала значна дисипація енергії у великій зоні навколо вершини тріщини. Будь-яке інше пошкодження матеріалу, що не супроводжується утворенням тріщин, може бути відновлене, адже розірвані іонні зв'язки є відновлюваними. Отже, від цього матеріалу можна також очікувати і вкрай задовільних втомісних характеристик.

*Подвійні мережі*, синтезовані Гонгом та його колегами [2], у свою чергу, становлять значно складніший об'єкт для запропонованої схеми моделювання. По-перше, два типи ланцюгів не пов'язані між собою в єдину мережу, між ланцюгами різних видів відсутні хімічні перехресні зв'язки. Це означає, що взаємодія між мережами здійснюється за допомогою механічного контакту. Контактні ділянки та їх щільність не є наперед визначеними, як у випадку постійних сполучень, розглянутих в моделі МАРС. По-друге, як зазначають експериментальні дослідження [5], ці гелі мають неоднорідну структуру. Хоча гнучкі ланцюги можуть взаємно проникати у жорсткий поліелектролітовий скелет, вони також утворюють кластери в існуючих порожнинах. Таким чином, подвійні мережі мають чітко виражену мезоструктуру, масштаби довжини якої є більшими за розмір сітки.

Поточне формулювання моделі МАРС [6] сильно залежить від припущень, що мережа є суцільною та однорідною. Це суттєво для розповсюдження розглянутих шляхів максимального просування через усі компоненти мікроструктури. Крім того, визначення приналежності ланок у шляхах до жорсткого скелету або в'язкої порожнечі не передбачено у поточній моделі мережі. Принаймні перше питання може бути вирішене в межах запропонованої теорії гомогенізації. Це вимагає певного переформулювання щодо несталого характеру переплетень. Зрештою саме завдяки механічному контакту обидві компоненти подвійної мережі деформуються не окремо. У кожен окремий момент є активні контакти, які утворюють тимчасову структуру з'єднань. Перехідні теорії мережі, подібні до [7], добре підходять для опису в'язких ефектів, пов'язаних із динамікою механічно сплутаних ланцюгів, і навіть здатні пояснити ефекти Мулліна зміною кількості пружно активних ланцюжків

у незштитій частині мережі [8, 9]. Згідно із таким уявленням, запропонована теорія має бути здатною описувати тимчасові шляхи, їхню кінематику та перебудову

*Гібридні гідрогелі* з іонними зв'язками мають однорідну структуру. Поліелектроліт і нейтральні ланцюги рівномірно розподілені у просторі. Крім того, завдяки наявності ковалентних зв'язків між двома різновидами ланцюгів вони утворюють суцільну мережу. Само по собі те, що в цій мікроструктурі об'єднані гнучкі та жорсткі ланцюги, обумовлює незвичайний характер поведінки матеріалу. Зокрема, як зазначено в [6], жорсткі ланки не можуть зазнавати стискаючого зусилля за стійкого відгуку мережі. Філаменти з різномірним відгуком до подовження неминуче деформуватимуться у неафінний спосіб. Як і у випадку напівгнучких полімерних гелів, можливо очікувати своєрідну реологію пружних напружень, зокрема під час чистого зсуву [10]. Однак допоки цьому не існує експериментальних підтверджень.

Окремої уваги заслуговують відновлювані іонні зв'язки між ланцюгами альгінату, які, на відміну від решти зв'язків у мережі, можуть порушуватись. Коли такі вони руйнуються, а швидше дисоціюються, кількість активних ланцюгів у мережі зменшується. Цей процес характеризується певною енергією активації [11], тож кількість активних іонних зв'язків можна визначити за допомогою рівняння термодинамічного балансу.

#### Модель осереднення бімодальних мереж

Оригінальна мікомеханічна модель базувалася на припущенні, що геть усі ланки мережі є ідентичними. Вочевидь, для бімодальних мереж виникає необхідність вирізняти окремі її компоненти. У першу чергу це стосується статистичного опису. Якщо для випадку монодисперсної мережі було достатньо розглянути лише випадкову початкову орієнтацію ланцюжків, то бімодальність вимагає залучити принаймні два окремих статистичних простори. Кожен із них становитиме мікросферу одиничних векторів початкових орієнтацій у відповідній фракції:

$$S_0^p = \{\lambda_0^p : |\lambda_0^p| = 1\}; \quad (1) \quad S_0^q = \{\lambda_0^q : |\lambda_0^q| = 1\}. \quad (2)$$

Якщо припуститися ізотропії обох складових мережі, то цільністю вірогідності на обох сферах буде однорідною та дорівнюватиме з урахуванням множника  $1/|S_0| = 1/4\pi$  одиниці, тобто  $p_0^p(\lambda_0^p) = 1$  та  $p_0^q(\lambda_0^q) = 1$ . Відповідно до цього, осереднення всередині окремої фракції буде здійснюватися так само, як і раніше: будь яка величина  $\xi^{p,q}$ , що залежить від початкової орієнтації ланок фракції  $p$  або  $q$ , матиме середнє значення

$$\langle \xi^{p,q} \rangle = \frac{1}{|S_0^{p,q}|} \int_{S_0^{p,q}} \xi^{p,q}(\lambda_0^{p,q}) d\lambda_0^{p,q}. \quad (3)$$

Осереднення на суцільній мережі вже вимагатиме урахування питомих часток  $p$  та  $q$  ( $p + q = 1$ ) кожної із фракцій, а також різниці властивостей між обома типами ланок мережі. Зокрема, якщо початкова

відстань між кінцями ланцюжків складатиме  $\mathbf{R}_0^p$  та  $\mathbf{R}_0^q$ , то шлях максимального просування, що складатиметься з  $n_{l_0}$  ланцюжків, становитиме

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{l_0} &= n_{l_0} (p\mathbf{R}_0^p + q\mathbf{R}_0^q) \langle \lambda_0^m \rangle = \\ &= n_{l_0} (p\mathbf{R}_0^p + q\mathbf{R}_0^q) \frac{f-2}{f} \mathbf{I}_0, \end{aligned} \quad (4)$$

адже за умов дійсно випадкового поєднання ланок різних типів у мережі випадкова орієнтація  $\lambda_0^m$  не залежатиме від того, уздовж ланок якої із фракцій,  $p$  або  $q$ , розповсюджується шлях у тому чи іншому вузлі. Більш того, розподіл вектора  $\lambda_0^m$  збігатиметься з оцінкою

$$p^m(\lambda_0, \mathbf{I}_0) = (f-1) \left( \frac{\lambda_0 \cdot \mathbf{I}_0 + 1}{2} \right)^{f-2}. \quad (5)$$

Однак у деформованому шляху ця обставина вже матиме значення, адже функції розтягнення  $\lambda^p(\lambda_0^p)$  та  $\lambda^q(\lambda_0^q)$  взагалі-то різняться між собою. Отже, зіставивши вектор подовження шляху, який обчислюється, з одного боку, як осереднення вкладу мікродоформаций ланок, а з іншого, – є афінним перетворенням свого початкового значення відповідно до мікроскопічної деформації матеріальної точки тіла, отримаємо наступну тотожність:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_l &= n_{l_0} (p\mathbf{R}_0^p \langle \lambda^{m,p} \rangle + q\mathbf{R}_0^q \langle \lambda^{m,q} \rangle) = \\ &= n_{l_0} (p\mathbf{R}_0^p + q\mathbf{R}_0^q) \frac{f-2}{f} \mathbf{I}, \quad \mathbf{I} = \mathbf{F} \mathbf{I}_0. \end{aligned} \quad (6)$$

Це співвідношення встановлює кінематичний зв'язок між макроскопічними деформаціями та мікродоформациями, які для обох фракцій у мережі розглядаються окремо. Як і у випадку ізотропної монодисперсної мережі, це рівняння може бути піддане подальшим перетворенням, які спираються на властивості ядра розподілу вірогідності напряму максимального просування, а саме

$$\frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} (p\mathbf{R}_0^p \lambda^p(\lambda_0) + q\mathbf{R}_0^q \lambda^q(\lambda_0)) \times p^m(\lambda_0, \mathbf{I}_0) d\lambda_0 = \quad (7)$$

$$= \frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} (p\mathbf{R}_0^p + q\mathbf{R}_0^q) \bar{\lambda}^m(\lambda_0, \mathbf{I}_0) d\lambda_0;$$

$$\frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} (\tilde{p}\lambda^p + \tilde{q}\lambda^q - \bar{\lambda}) p^m(\lambda_0, \mathbf{I}_0) d\lambda_0 = 0, \quad (8)$$

$$\text{де } \tilde{p} = \frac{p\mathbf{R}_0^p}{p\mathbf{R}_0^p + q\mathbf{R}_0^q}, \quad \tilde{q} = \frac{q\mathbf{R}_0^q}{p\mathbf{R}_0^p + q\mathbf{R}_0^q}.$$

Як і раніше, ця тотожність має виконуватись для усіх можливих напрямів шляхів максимального просування  $\mathbf{I}_0 \in S_0$ . У разі, коли функціональність мережі дорівнює 4, ядро рівняння є поліномом та

має скінченний ранг. Відповідно до цього, інтегральне рівняння Фредгольма (8) тотожно зводиться до вже знайомої тензорної форми

$$\frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} (\tilde{p}\lambda^p + \tilde{q}\lambda^q) \otimes \lambda_0 |d\lambda_0| = \frac{1}{3} \mathbf{F}. \quad (9)$$

Кінематичне співвідношення (9) обмежує варіацію невідомих полів  $\lambda^p$  та  $\lambda^q$ . Для того, щоб визначити цей деформований стан мережі, застосовується принцип мінімуму осередненої внутрішньої енергії. Остання обчислюється для бімодальної мережі наступним чином:

$$\Psi_{\text{net}}[\lambda^p, \lambda_0] = n \{ p \langle \psi_f^p \rangle + q \langle \psi_f^q \rangle \}, \quad (10)$$

$$\text{де} \quad \langle \psi_f^{p,q} \rangle = \frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} \psi_f^{p,q}(\lambda^{p,q}) |d\lambda_0|. \quad (11)$$

Таким чином, відгук мережі до зовнішньої макроскопічної деформації зводиться до рівноваги пов'язаних з нею внутрішніх мікродеформацій та визначається із розв'язку наступної задачі мінімізації з обмеженнями:

$$\begin{cases} \langle \psi_f^{p,q} \rangle n \frac{1}{|S_0|} = \\ = \frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} \{ p \psi_f^p(\lambda^p) + q \psi_f^q(\lambda^q) \} |d\lambda_0| \rightarrow \min; \\ \frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} (\tilde{p}\lambda^p + \tilde{q}\lambda^q) \otimes \lambda_0 |d\lambda_0| = \frac{1}{3} \mathbf{F}. \end{cases} \quad (12)$$

Функціонал Лагранжа для неї має наступний вигляд:

$$\begin{aligned} L[\lambda^p, \lambda^q, \mathbf{v}] &= \\ &= n \frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} \{ p \psi_f^p(\lambda^p) + q \psi_f^q(\lambda^q) \} |d\lambda_0| - \mathbf{v} : \\ &\frac{1}{|S_0|} \int_{S_0} (\tilde{p}\lambda^p + \tilde{q}\lambda^q) \otimes \lambda_0 |d\lambda_0| - \frac{1}{3} \mathbf{F} \rightarrow \text{stat}. \end{aligned} \quad (13)$$

Умови його стаціонарності, в свою чергу, визначають афінний розподіл термодинамічно спряжених до розтягування сил  $\mathbf{f}_f^{p,q} = \partial \Psi_f^{p,q} / \partial \lambda^{p,q}$ :

$$\begin{cases} n p \mathbf{f}_f^p(\lambda^p) = n p \mathbf{f}_f(\lambda^p) \left[ (\lambda^p) / |\lambda^p| \right] = \tilde{p} \mathbf{v} \lambda_0; \\ n q \mathbf{f}_f^q(\lambda^q) = n q \mathbf{f}_f(\lambda^q) \left[ (\lambda^q) / |\lambda^q| \right] = \tilde{q} \mathbf{v} \lambda_0. \end{cases} \quad (14)$$

Мікроскопічні деформації волокон та сили складають відгук внутрішньої будови матеріалу, який піддають заданій макроскопічній деформації. Результатом цього зовнішнього впливу є певний напружений стан тіла. Він визначається, зокрема, тензором напружень Піола-Кірхгофа, що є термодинамічно спряженим до градієнта деформації та дорівнює похідній пружної внутрішньої енергії

$$\mathbf{P} = \partial_{\mathbf{F}} \Psi_{\text{net}}^* = n \left\{ p \left\langle \partial_{\mathbf{F}} \Psi_f^p(\lambda^p) \right\rangle + q \left\langle \partial_{\mathbf{F}} \Psi_f^q(\lambda^q) \right\rangle \right\}. \quad (15)$$

Використовуючи певні перетворення, актуальні для бімодальних мереж кінематичні співвідношення (9) та тотожностей (14) для мікроскопічних сил, можна отримати наступний вираз для шуканого першого тензора напружень Піола-Кірхгофа

$$\mathbf{P} = n \left\{ p \left\langle \mathbf{f}_f^p \otimes \lambda_0^p \right\rangle + q \left\langle \mathbf{f}_f^q \otimes \lambda_0^q \right\rangle \right\} = \frac{1}{3} \mathbf{v}, \quad (16)$$

який знову ж таки подібний до раніше отриманого для монодисперсних мереж результату.

Аналіз питання існування та єдиності умовного мінімуму задачі (12) містить у собі: більшу варіативність порівняно з випадком монодисперсних мереж із гнучких ланцюжків та жорстких ланок. У композитних матеріалах мова може йти про досить довільні комбінації цих двох типів елементів. Найочевиднішим є випадок, коли обидві фракції складаються з гнучких ланцюжків. У цьому разі енергія розтягнення  $\Psi_f^{p,q}$  для кожної із них є опуклим функціоналом, а, отже, функціонал  $\Psi_{\text{net}}[\lambda^p, \lambda_0]$  є також опуклим відносно невідомих полів мікродеформації. Це значить, що мережа досягатиме стійкої рівноваги за будь-якої макроскопічної деформації  $\mathbf{F}$ . Більш того, усі ланцюжки передаватимуть зусилля осьового розтягнення. Додатні величини сил  $\mathbf{f}_f^{p,q}$  при цьому є взаємнооднозначними функціями абсолютних величин розтягнень  $\lambda_f^{p,q}$ .

Слід зазначити, що стійка рівновага має спостерігатися і у початковому недеформованому стані. Вочевидь цей стан має характеризуватися відсутнім розтягненням ланцюжків  $\lambda^p \equiv \lambda_0$  та  $\lambda^q \equiv \lambda_0$  в обох фракціях. Відповідно до умов стаціонарності (14) за одиничних  $|\lambda^p| = 1$  та  $|\lambda^q| = 1$  матимемо наступні співвідношення відносно осьових сил та множника Лагранжа:

$$\begin{aligned} &\begin{cases} p \mathbf{f}_f^p(1) \lambda_0 = \tilde{p} \mathbf{v} \lambda_0; \\ q \mathbf{f}_f^q(1) \lambda_0 = \tilde{q} \mathbf{v} \lambda_0 \end{cases} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \begin{cases} \mathbf{v} = \mathbf{v} \mathbf{1}; \\ \frac{p \mathbf{f}_f^p(1)}{q \mathbf{f}_f^q(1)} = \frac{\tilde{p}}{\tilde{q}} \Rightarrow \frac{\mathbf{f}_f^p(1)}{\mathbf{f}_f^q(1)} = \frac{R_0^p}{R_0^q} \\ \text{або } F_f^p(1) = F_f^q(1). \end{cases} \quad (17) \end{aligned}$$

Перший висновок полягає у тому, що розподіл зусиль у мікромережі є радіально ізотропним та створює гідростатичний напружений стан. У той саме час друге співвідношення дає можливість встановити зв'язок між абсолютними величинами осьового розтягнення у кожній із фракцій, який зумовлює встановлення між ними рівноваги у початковому стані. Зокрема, це дає змогу правильно оцінити невідомі структурні фактори мережі,

яку утворюють ланцюжки різних типів.

**Застосування моделі осереднення бімодальних мереж.** Для бімодальних мереж окремі складові є макромолекулами ідентичного хімічного складу, що відрізняються лише молекулярною вагою або довжиною. У випадку гумоподібних еластомерів поведінка гнучких полімерів добре описується моделлю ланцюжків вільного обертання, що враховує скінченну здатність до подовження та передбачає негауссову поведінку з нелінійною силою, що визначається співвідношеннями (див. табл. 2):

$$F_f(R) = \frac{\partial \Psi_f}{\partial R} = \frac{k_B T}{b} \mathcal{Z}^{-1} \left( \frac{R}{Nb} \right); \quad (18)$$

$$f_f(\lambda) = \frac{\partial \Psi_f}{\partial \lambda} = \frac{k_B T}{b} R_0 \mathcal{Z}^{-1} \left( \frac{\lambda R_0}{Nb} \right), \quad (19)$$

де  $b$  – довжина статистичного сегмента;  $N$  – кількість цих сегментів у ланцюжці або його довжина;  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $\mathcal{Z}^{-1}$  – обернена функція Ланжевина. Треба звернути увагу на те, що фізична ентропійна  $F_f$  та термодинамічно спряжена до величини розтягнення відносна сила

$$f_f(\lambda) = \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Psi}{\partial R} \frac{\partial R}{\partial \lambda} = R_0 F_f(\lambda), \quad (20)$$

де  $R_0$  – це відстань між кінцями ланцюжків у недеформованій мережі, відносно якої і визначаються розтягнення  $R = R_0 \cdot \lambda$ , відрізняється між собою на множник  $R_0$ . Поширене припущення полягає в тому, що у результаті утворення мережі поєднання між ланцюжками утворюються в їхній найбільш вірогідній конфігурації, коли відстань між кінцями окремих відтінків складає

величину порядку  $\sqrt{Nb}$ . Саме того межу розтягнення негауссових ланцюжків оцінюють як  $\sqrt{N}$ , що дорівнює відношенню між максимальним подовженням  $R_{\max} = Nb$  та початковою відстанню  $R_0 = \sqrt{Nb}$ . Однак у дійсності відхилення у пружних характеристиках та поведінці при розбуханні під дією розчинника свідчать про те, що ця оцінка є неточною. Вихід із цієї ситуації знаходиться, якщо прийняти величину  $R_0$  за невідомий параметр або ж декілька параметрів, як у випадку бімодальних мереж. Адже кожна із фракцій ланцюжків у недеформованому стані може мати своє специфічне початкове подовження  $R_0^p$  та  $R_0^q$  відповідно. І тут слід зазначити, що значення цих параметрів не можуть бути обрані довільно. Справді, якщо підставити значення відносно сили  $f_f$  з рівняння (19) за одиничного розтягнення  $\lambda \equiv 1$

$$f_f^{p,q}(1) = \frac{k_B T}{b} R_0^{p,q} \mathcal{Z}^{-1} \left( \frac{R_0^{p,q}}{Nb} \right). \quad (21)$$

в умови стаціонарності (17), то отримаємо наступну тотожність:

$$R_0^p \mathcal{Z}^{-1} \left( \frac{\lambda R_0^p}{Nb} \right) / R_0^q \mathcal{Z}^{-1} \left( \frac{\lambda R_0^q}{Nb} \right) = \frac{R_0^p}{R_0^q}. \quad (22)$$

Звідси остаточно встановлюється рівняння, яке поєднує початкові розтягнення у різних фракціях недеформованої бімодальної мережі:

$$\frac{R_0^p}{N^p b} = \frac{R_0^q}{N^q b} \quad (23)$$

Таблиця 2 – Моделі гнучких ланцюжків

Модель	Вільна енергія $\Psi_f$	Термодинамічна сила $F_f$
Гауссовий ланцюжок <sup>1</sup>	$\frac{3}{2} k_B T \frac{R^2}{Nb^2}$	$3 k_B T \frac{R}{Nb^2}$
Негауссовий ланцюжок, що вільно обертається <sup>1,2</sup>	$N k_B T \left( \lambda_r \mathcal{L}^{-1}(\lambda_r) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}(\lambda_r)}{\sinh \mathcal{L}^{-1}(\lambda_r)} \right)$	$k_B T \frac{1}{b} \mathcal{L}^{-1}(\lambda_r)$
Черв'якоподібний ланцюжок <sup>3</sup>	$\frac{k_B T}{4 l_p} \frac{R^2}{\Lambda} \left( 2 + \frac{1}{1 - R/\Lambda} \right)$	$\frac{k_B T}{4 l_p} \left( 4 \frac{R}{\Lambda} + \frac{1}{(1 - R/\Lambda)^2} - 1 \right)$

Примітки: <sup>1</sup>  $N$  – число ланок ланцюжка,  $b$  – довжина Куна сегментів; <sup>2</sup>  $\lambda_r = R/L$  – відносне розтягнення в порівнянні з довжиною  $L = Nb$ ;  $\mathcal{L}^{-1}$  – зворотна функція Ланжевина  $\mathcal{L}(\bullet) = \coth(\bullet) - 1/(\bullet)$ ; <sup>3</sup> наведено наближення, справедливе в межах  $l_p \ll L$ , де  $l_p$  – персистентна довжина черв'якоподібного ланцюжка, а  $\Lambda$  – його повна довжина

Одразу видно, що найбільш вигідне значення початкової відстані  $R_0^{p,q} = \sqrt{N^{p,q}}$ , обчислене для кожного із окремих типів ланцюжків, цьому співвідношенню не задовольняє.

Зі співвідношення (23) добре видно, що в

обох складових мережі ланцюжків матимуть однакову межу розтягнення відносно початкового стану. Дійсно, величина

$$\lambda_{\lim}^{p,q} = \frac{R_{\lim}^{p,q}}{R_0^{p,q}} = \frac{N^p b}{R_0^{p,q}} \quad (24)$$

є тотожною для обох фракцій. Таким чином, модель ланцюжків вільного обертання у разі її застосування призводить до наступного результату. Деформації в обох складових бімодальної мережі  $\lambda^p$  та  $\lambda^q$  виявлятимуться однаковими. Це випливає із того, що за будь-якого значення тензора  $\mathbf{v}$  розв'язок першого рівняння умов стаціонарності (14) задовольнятиме другому рівнянню автоматично. Цей висновок підтверджується результатами чисельного моделювання для модельної мережі з  $p = 0.1$ ,  $N^p = 36$  та  $q = 0.9$ ,  $N^q = 4$ , представлених на рис. 1.

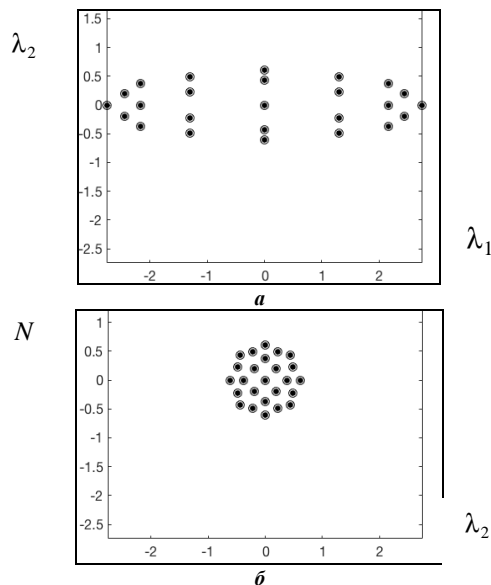


Рисунок 1 – Розподіл мікродеформацій  $\lambda^p$  та  $\lambda^q$  за одноосного розтягнення  $\lambda_{11} = 3$  у фракціях довгих ланцюжків з  $p = 0.1$ ,  $N^p = 36$  та коротких ланцюжків з  $q = 0.9$ ,  $N^q = 4$ : а – в площині ху; б – в площині уz

**Моделювання комбінованих полімерних мереж.** Наведені вище матеріали відрізняються надзвичайними в'язкопружними та міцнісними характеристиками. Їх походження криється в особливостях мережевої мікроструктури, в якій поєднуються різні типи складові. Структура цих мереж дає можливість урівноважувати зусилля всередині матеріалу та розподіляти мікроскопічні деформації між окремими елементами. За вдало підбраного складу такої мережі окремі компоненти можуть виконувати чітко визначену функціональну роль: наприклад, частина мережі може забезпечувати пружність, а інша – міцність. Однак передбачити наперед ефект від впровадження комбінованої будови з тими чи іншими параметрами надзвичайно складно. На додачу до експериментальних досліджень створених матеріалів, може виявитись надзвичайно корисним чисельне моделювання. І мова йде саме про мікомеханічно обґрунтовані моделі.

Запропоновані підходи можуть бути застосовані і для означеного класу комбінованих полімерних матеріалів. Статистичні методи репрезентативних напрямків [12] і, зокрема, представлена у роботі модель шляхів максимального просування [6] придатні для визначення

мікродеформацій та осереднення відгуку постійно поєднаних мереж. Разом із тим формалізм динаміки Смолуховського, застосований до мобільних ланцюжків [13], дає можливість враховувати і в'язкий внесок від мінливої частини мережі.

Складність у застосуванні цих методів полягає у неоднорідності будови комбінованих полімерних матеріалів. Тим не менш, для бімодальних мереж можна запропонувати поширення оригінальної моделі МАРС. Слід зауважити, що модельні полідисперсні еластomers, досліджені у роботах [1, 4, 14], демонструють поведінку, яка істотно відрізняється від традиційних гумоподібних матеріалів. Автори оригінальних робіт припускали, що цим вони завдякують синергетичному ефекту. Він має полягати у тому, що окремі складові мікробудови проявляють відмінний відгук до розтягнення. У поєднанні їхні внески переважатимуть той результат, який можна було б отримати простим додаванням пружних властивостей. Вочевидь, попередньо розглянута модель, що призводить до однорідних мікродеформацій, не погоджується з цими міркуваннями жодною мірою.

Недолік моделі ланцюжків вільного обертання полягає в тому, що вона перестас бути точною для коротких ланцюжків. А саме такі ланцюжки, що складаються лише з декількох мономерів, і входять до складу тих бімодальних мереж, які показали найбільш відмінні властивості.

З огляду на це більш придатною можна вважати іншу модель напівгнучкого ланцюжка, запропоновану Бланделом і Терентьевим [15]. Згідно з нею ланцюг представлено скоріше не як дискретно сполучений набір ланок певної довжини, а радше як суцільну стрічку, що вигинається довільним чином у просторі. Відповідні до статистики усіх можливих форм, вільна енергія розтягнення такого ланцюжка визначається виключно ентропійною складовою

$$\Psi_S(R) = k_B T \left\{ \frac{l_p \pi^2}{2L} \left( 1 - \frac{R^2}{L^2} \right) + \frac{2L}{\pi l_p \left( 1 - \frac{R^2}{L^2} \right)} \right\}, \quad (25)$$

де  $k_B$ ,  $T$  – звичайні константа Больцмана та температура,  $L$  – контурна довжина ланцюжка, а  $l_p$  – персистентна довжина, що характеризує, наскільки гнучкою є та чи інша макромолекула.

Термодинамічна осьова сила, що діє на кінці такого хробакоподібного ланцюжка, обчислюється за похідною

$$F_S(R) = \frac{\partial \Psi_S(R)}{\partial R} = k_B T \frac{R}{L^2} \left\{ \frac{4L}{\pi l_p \left( 1 - \frac{R^2}{L^2} \right)^2} - \frac{l_p \pi^2}{L} \right\}. \quad (26)$$

Для довгих або надзвичайно гнучких ланцюжків, для яких  $l_p / L \ll 1$ , ця модель добре збігається з моделлю негауссового ланцюжка вільного обертання.

Однак для коротких чи надто жорстких ланцюжків відгук на розтягнення є принципово відмінним. Це позначається вже на початковому етапі мережі. Як і раніше, початкове подовження ланцюжків визначається умовами (2). Однак розв'язок цього рівняння у випадку, коли сила визначається виразом (26), істотно відрізняється від простого співвідношення (8), отриманого раніше. У цьому випадку, для отримання рівноважних початкових значень подовжень  $R_0^p$  та  $R_0^q$  доводиться використовувати чисельну процедуру розв'язання методом Ньютона. Приклад її застосування наведено на рис. 2, де представлені криві сил  $F_S^p(R^p)$  та  $F_S^q(R^q)$ , а також точки перетину лінії спільної ординати.

Використання моделі напівгнучких ланцюжків для визначення відгуку бімодальної мережі далі продемонструємо на прикладі декількох реальних зразків, які були експериментально досліджені у роботах [1, 4, 14].

Параметри використаних матеріалів та відповідні

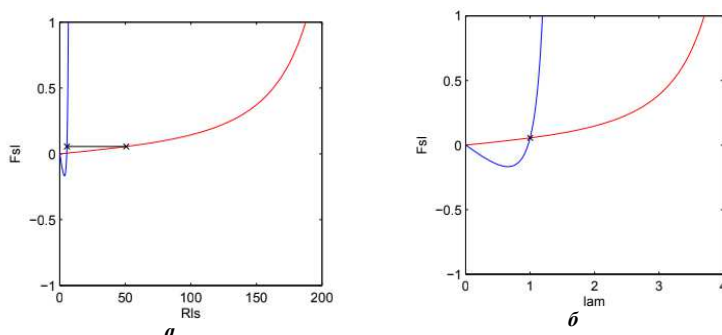


Рисунок 2 – Визначення рівноважних початкових подовжень  $R_s, R_l$  коротких та довгих ланцюжків в окремих компонентах бімодальних мереж за умовами рівності сил  $\mathbf{F}_s = \mathbf{F}_l$

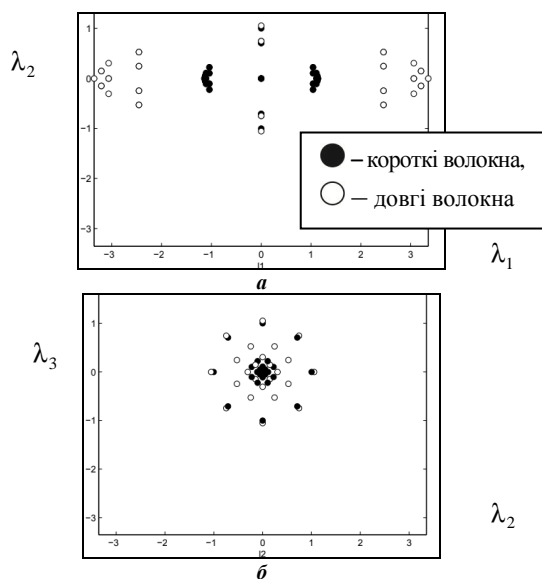


Рисунок 4 – Мікродеоформації у бімодальній мережі за одновісного розтягнення у проекціях:

$$a - \lambda_1 - \lambda_2 ; b - \lambda_2 - \lambda_3$$

**Висновки.** Демонстрацією саме здатності пе-

їм параметри чисельної моделі зведені у табл. 2. Звертає на себе увагу надзвичайно мала довжина коротких ланцюжків, що складає за молярної маси 660 г/моль лише 6 мономерів, тоді як за молярної маси 220 г/моль – лише 2 мономерів. З іншого боку, молекула полідіметилсілоксану є надзвичайно гнучкою завдяки одиничним зв'язкам між атомами кремнію, відповідно до чого було обрано відносно мале значення персистентної довжини. Утім все одно короткі ланцюжки мають дуже обмежену здатність до розтягнення.

Тим не менш, завдяки перерозділу мікродеоформацій у мережі невелика частка довгих макромолекул, що міститься у ній, дає можливість уникнути передчасного досягнення межі розтягнення коротких ланцюжків. У результаті цього істотно підвищується гнучкість еластомера. У той самий час завдяки великій кількості активних коротких ланцюжків матеріал досягає високих значень модуля пружності. Тим самим, повною мірою розв'язується протиріччя між цими двома механічними властивостями матеріалу. Цей ефект наочно демонструють результати, представлені на рис. 3, 4.

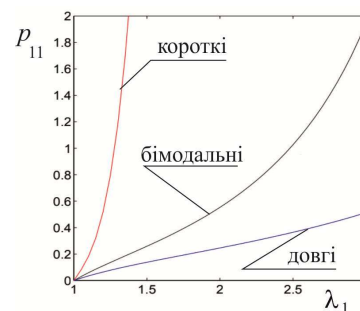


Рисунок 3 – Осереднені напруження у бімодальній мережі порівняно із унімодальними мережами з коротких та довгих волокон однакової щільності

редбачати поведінку нових матеріалів, а не відтворювати вимірний відгук вже існуючих, служить модель композиційних полімерних мереж. На прикладі бімодальних модельних еластомерів, показано, як запропонований підхід до гомогенізації може бути розповсюджений на випадок декількох відмінних складових мікробудови. Це дає змогу оцінити вплив вмісту окремих фракцій полімерів, а також їхньої молекулярної ваги на пружні властивості та міцність модельного еластомеру. Звертає на себе увагу, що це співвідношення є неочевидним та не підкорюється правилу сумішей. Наприклад, за поєднання 10% довгих ланцюжків та 90% надзвичайно коротких ланцюжків можна отримати матеріал, модуль пружності якого в 10 разів вищий за модуль монодисперсного полімеру, що на 100% складається з першої фракції, проте при цьому, як і той, здатний розтягуватися на 300%.

#### Список літератури

1. Mark J.E. Elastic Networks with Bimodal Chain-Length Distributions. *Accounts of Chemical Research*. 1994. No. 27(9). P. 271–278.



2. Gong J.P., Y. Katsuyama, Kurokawa T., Osada Y. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Advanced Materials*. – 2003. – No. 15(14). – P. 1155–1158.
3. Sun J.Y., Zhao X., Illeperuma W.R., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*. 2012. No. 489(7414). P. 133–136.
4. Erman B., J. E. Mark Calculations on Trimodal Elastomeric Networks. Effects of Chain Length and Composition on Ultimate Properties. *Macromolecules*, 1998. No. 31(9). P. 3099–3103.
5. Tsukeshiba H., M. Huang, Y.-H. Na, T. Kurokawa, R. Kuwabara, Y. Tanaka, H. Furukawa, Y. Osada, Gong J.P. Effect of Polymer Entanglement on the Toughening of Double Network Hydrogels. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. No 109(34). P. 16304–16309. PMID: 16853073.
6. Ткачук Н.Н. Анализ контактного взаимодействия гладких и шероховатых тел методом граничных элементов / Н.Б. Скрипченко, Н.Н. Ткачук, Н.А. Ткачук, Д.С. Мухин // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків, НТУ «ХПІ». 2013. № 41. С. 133–142.
7. Green M., Tobolsky A. A new approach to the theory of relaxing polymeric media. *Journal of Chemical Physics*. 1946. No. 14. P. 80–92.
8. Yamamoto M. The Visco-elastic Properties of Network Structure I. General Formalism. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1956. No. 11. P. 413.
9. Tanaka F., Edwards S. F. Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. 1. Transient network theory. *Macromolecules*. 1992. No. 25(5). P. 1516–1523.
10. P.A. Janmey, M.E. McCormick, S. Rammensee, J.L. Leight, P.C. Georges, MacKintosh F.C. Negative normal stress in semiflexible biopolymer gels. *Nature Materials*. 2007. Vol. 6(1). P. 48–51.
11. R.J.J. Jongschaap, R.H.W. Wientjes, M.H.G. Duits, Mellema J. A generalized transient network model for associative polymer networks. *Macromolecules*. 2001. No. 34(4). P. 1031–1038.
12. Miehe C., S. Göktepe, Lulei F.A micro-macro approach to rubber-like materials – Part I: the non-affine micro-sphere model of rubber elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2004. Vol. 52. P. 2617–2660.
13. Tkachuk M.M., N. Skripchenko, M.A. Tkachuk, Grabovskiy A. Numerical Methods for Contact Analysis of Complex-Shaped Bodies with Account for Non-Linear Interface Layers. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. No 5/7(95). P. 22–31
14. Llorente M.A., A.L. Andrad, Mark J.E. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XI. Use of very short chains to improve ultimate properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1981. No. 19(4). P. 621–630.
15. Blundell J., Terentjev E. Forces and extensions in semiflexible and rigid polymer chains and filaments. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2007. Vol. 40. P. 10951–10964.
1. Mark J.E. Elastomeric Networks with Bimodal Chain-Length Distributions. *Accounts of Chemical Research*. 1994, no. 27(9), pp. 271–278.
2. J.P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Osada Y. Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength. *Advanced Materials*. 2003, no. 15(14), pp. 1155–1158.
3. Sun J.Y., Zhao X., Illeperuma W.R., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*. 2012, no. 489(7414), pp. 133–136.
4. Erman B., Mark J. E. Calculations on Trimodal Elastomeric Networks. Effects of Chain Length and Composition on Ultimate Properties. *Macromolecules*, 1998, no. 31(9), pp. 3099–3103.
5. Tsukeshiba H., M. Huang, Y.-H. Na, T. Kurokawa, R. Kuwabara, Y. Tanaka, H. Furukawa, Y. Osada, J.P. Gong Effect of Polymer Entanglement on the Toughening of Double Network Hydrogels. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, no. 109(34), pp. 16304–16309. PMID: 16853073.
6. Tkachuk N.N. Analiz kontaktnogo vzaimodejstviya gladkih i sherohovatykh tel metodom granichnykh ehlementov / N.B. Skripchenko, N.N. Tkachuk, N.A. Tkachuk, D.S. Muhin // Visnik Nacional'nogo tekhnichnogo universitetu «Kharkivskij politekhnichnij institut». – Kharkiv, NTU «KhPI». 2013, no. 41, pp. 133–142.
7. Green M., A. Tobolsky A new approach to the theory of relaxing polymeric media. *Journal of Chemical Physics*. 1946, no. 14, pp. 80–92.
8. Yamamoto M. The Visco-elastic Properties of Network Structure I. General Formalism. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1956. no. 11, pp. 413.
9. Tanaka F., S. F. Edwards Viscoelastic properties of physically crosslinked networks. 1. Transient network theory. *Macromolecules*. 1992, no. 25(5), pp. 1516–1523.
10. P.A. Janmey, M.E. McCormick, S. Rammensee, J.L. Leight, P.C. Georges, F.C. MacKintosh Negative normal stress in semiflexible biopolymer gels. *Nature Materials*. 2007, vol. 6(1), pp. 48–51.
11. R.J.J. Jongschaap, R.H.W. Wientjes, M.H.G. Duits, J. Mellema A generalized transient network model for associative polymer networks. *Macromolecules*. 2001, no. 34(4), pp. 1031–1038.
12. Miehe C., S. Göktepe, F. Lulei A micro-macro approach to rubber-like materials – Part I: the non-affine micro-sphere model of rubber elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2004, vol. 52, pp. 2617–2660.
13. Tkachuk M.M., N. Skripchenko, M.A. Tkachuk, A. Grabovskiy Numerical Methods for Contact Analysis of Complex-Shaped Bodies with Account for Non-Linear Interface Layers. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018, no. 5/7(95), pp. 22–31
14. Llorente M.A., A.L. Andrad, J.E. Mark Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XI. Use of very short chains to improve ultimate properties. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. 1981, no. 19(4), pp. 621–630.
15. Blundell J., Terentjev E. Forces and extensions in semiflexible and rigid polymer chains and filaments. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2007, vol. 40, pp. 10951–10964.

## References (transliterated)

Надійшло (received) 22.10.2018

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Ткачук Микола Миколайович (Ткачук Николай Николаевич, Tkachuk Mykola)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри «Інформаційні технології і системи колісних та гусеничних машин ім. О. О. Морозова», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4753-4267>, тел.: (057)7076902, e-mail: m.tkachuk@tmm-sapir.org.